ÜBER METHODEN
ZUR DIREKTEN BESTIMMUNG DER PHOSPHORSÄURE
IN WEIN UND BIER.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
AM 28. NOVEMBER 1903

VON
HANS BEER
AUS
NÜRNBERG.

MÜNCHEN.
DRUCK DER CARL GERBER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.
1904.

ÜBER METHODEN
ZUR DIREKTEN BESTIMMUNG DER PHOSPHORSÄURE IN WEIN UND BIER.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 28. NOVEMBER 1903

VON

HANS BEER

AUS

NÜRNBERG.

ACAD
LIBRARY
BERL.

MÜNCHEN.

DRUCK DER CARL GERBERSCHEN BUCHDRUCKEREI.

1904.

MEINER TEUREN FRAU

IN STETER VEREHRUNG GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Obermedizinalrat Hofrat Prof. Dr. A. Hilger und des Herrn Prof. Dr. L. Medicus teils im pharmazeutischen Institut an der Universität München, teils im technologischen Institut an der Universität Würzburg ausgeführt.

Es ist mir zugleich eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern

Herrn **Obermedizinalrat Hofrat Prof. Dr. A. Hilger**

und

Herrn **Professor Dr. L. Medicus**

für das Wohlwollen und Interesse, welches sie meinen Studien und besonders vorliegender Arbeit jederzeit entgegenbrachten, auf deren Anregung und unter deren liebenswürdiger Leitung dieselbe auch entstand, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszuspreehen.

DIE Bestimmung der Phosphorsäure spielt bei der Beurteilung der Süßweine eine große Rolle. Nach der Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines laut Beschluß des Bundesrates vom 29. Juni 1901 [1]) ist jedoch die Ausführung der Bestimmung bei sehr zuckerhaltigen Weinen durch die unangenehme Arbeit des Verkohlens sehr zeitraubend und umständlich.

In der Literatur finden sich nun verschiedene, teilweise einfachere Methoden, die ich zuvor durchprobiert habe und deren Resultate ich nach Besprechung der Methoden folgen lassen werde.

Nach F. Musculus und O. Amthor [2]) wird die Weinasche in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Natronlauge

---

[1]) 50 ccm Wein werden in einer Platinschale mit 0,5 bis 1 g eines Gemisches von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Soda versetzt, eingedampft und verkohlt. Die Kohle wird mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle öfters ausgewaschen und schließlich samt dem Filter verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heißem Wasser aufgenommen und zu dem Auszuge filtriert. Zu der Lösung setzt man ein Gemisch von 25 ccm Molybdatlösung und 25 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 und erwärmt auf einem Wasserbade auf 80 ^{0} C. Nach 6stündigem Stehen an einem warmen Orte filtriert man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab und wäscht 4—5mal den Niederschlag mit einer verdünnten Molybdatlösung nach. Dann löst man den Niederschlag in Ammoniak, versetzt vorsichtig unter Umrühren mit Salzsäure, so lange der dadurch entstandene Niederschlag sich noch löst, und nach dem Erkalten mit 6 ccm Magnesiamischung. Nach weiterem Zusatz von 40 ccm Ammoniaklösung und 24stündigem Stehen wird der Niederschlag von Ammoniak-Magnesiumphosphat abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, verbrannt, geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1882 S. 192.

übersättigt und dann essigsauer gemacht. Hierauf erhitzt man auf dem Wasserbade und titriert mit Uranylacetatlösung. Kaliumferrocyanid dient als Indikator. Ich habe zu hohe Werte gefunden.

Moritz[1]) bestimmt die Phosphorsäure ebenfalls in der Asche nach der Uranmethode.

Nach Morgenstern und Pawlinow[2]) werden 200 ccm Wein in einem konischen Glase zum Sieden erhitzt, um den Alkohol zu vertreiben, und dann mit 20 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,38 unter fortdauerndem Sieden bis zur Entfernung der Stickstoffoxyde versetzt. Nach dem Erkalten wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Märcker'scher[3]) Ammoncitratlösung und Magnesiamischung versetzt. Der Niederschlag wird nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Meine Resultate waren zu niedrig.

Ed. Lasslo[4]) behandelt 100 ccm Wein mit 15 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 und 100 ccm Ammonmolybdat auf dem Wasserbade. Der gebildete Niederschlag von Ammonium-Phosphormolybdat wird in Ammoniak gelöst und dann mit Magnesiamischung gefällt.

Diese Methode lieferte zwar gute Resultate, kann aber auch manchmal, wie ich bei den nachfolgenden Verfahren konstatiert habe, versagen.

Die Phosphorsäure fällt bei der Behandlung des Weins direkt mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat oft gar nicht oder nicht quantitativ heraus. Ich komme darauf auch noch später zu sprechen.

R. Wirth[5]) behandelt ebenfalls den Wein mit Salpetersäure und zwar mit der Hälfte der angewandten Weinmenge und mit Ammonmolybdat. Sollte die Salpetersäure zum

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1883 S. 513.

[2]) Vierteljahresschrift für Nahrungs- und Genußmittel 1892 S. 317.

[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1896 S. 229.

[4]) Vierteljahresschrift für Nahrungs- und Genußmittel 1894 S. 553.

[5]) Vierteljahresschrift für Nahrungs- und Genußmittel 1895 S. 409.

Zerstören der organischen Substanz nicht genügen, so läßt er noch mit Kaliumpermanganat versetzen bis ein Niederschlag eintritt. Letzterer wird in Salzsäure gelöst, die Lösung von Chlor befreit, mit Ammoniak übersättigt, mit Salpetersäure angesäuert und weiter mit Molybdat behandelt.

Bei ersterer Methode bekam ich in zwei Versuchen mit Ammoniummolybdat überhaupt keinen Niederschlag. Nach der zweiten Methode bekam ich nach dem Behandeln mit Kaliumpermanganat und Salzsäure eine dicke braune Flüssigkeit, mit der ich nichts weiter anfangen konnte.

Die Methode von W. Thörner[1]) und R. Uster schließt sich an die von Morgenstern und Pawlinow an. F. Glaser und K. Mühle[2]) lassen 100 ccm Wein im Kjeldahlkolben zuerst mit 25 ccm, dann mit 75 ccm konzentrierter Salpetersäure behandeln. Dann wird die Flüssigkeit bis auf einige Kubikzentimeter eingedampft, nach dem Erkalten mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tropfen Quecksilber versetzt und so lange erwärmt, bis sie hell ist. In der verdünnten Flüssigkeit wird die Phosphorsäure nach der Molybdat- oder Citratmethode bestimmt. Das Verfahren ist viel umständlicher als die Reichsmethode und liefert keine genaue Resultate.

Das kolorimetrische Verfahren von Jolles[3]) kann als Orientierungsprobe dienen, aber nicht als genaue quantitative Bestimmung. Infolge der geringen in Angriff genommenen Menge Wein können bei der Betrachtung der Farbenunterschiede und nachherigen Berechnung sich zu große Fehler einschleichen.

Zusammenstellung der nach obigen Methoden erhaltenen Resultate.

Zur Untersuchung diente Tokayer.

Erhalten pro 100 ccm **nach der Reichsvorschrift**

1. 0,0644 P_2O_5
2. 0,0654 „

[1]) Forschungsbericht 1897 S. 55.

[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1898 S. 188.

[3]) Jahresbericht für Agrikulturchemie 1898 S. 658.

Musculus u. Amthor	Morgenstern u. Pawlinow
1. 0,0840 P_2O_5	1. 0,0637 P_2O_5
2. 0,0800 ,,	2. 0,0641 ,,
Lasslo	**Wirth**
1. 0,0642 P_2O_5	1. s. oben
2. 0,0645 ,,	2. ,, ,,

Glaser u. Mühle

1. nach der Ammoncitratmethode 0,0698 P_2O_5,
2. nach der Molybdatmethode 0,0691 ,,

Jolles

1. 0,060 P_2O_5
2. 0,070 ,,

Nach der Methode von Wirth habe ich nochmals 25 ccm obigen Tokayers mit Salpetersäure behandelt, dann mit Na_2CO_3 neutralisiert, essigsauer gemacht und mit $CaCl_2$ die gebildete Oxalsäure gefällt. Das Filtrat versetzte ich mit Ammonmolybdat und erwärmte längere Zeit auf dem Wasserbade. Bei einem Versuche bildete sich ebenfalls kein Niederschlag, während ich bei einem zweiten Versuche einen solchen erhielt, den ich weiter mit Magnesiamischung behandelte und folgendes Resultat erhielt:

0,0268 P_2O_5 pro 100 ccm.

Auf Veranlassung des Herrn Obermedizinalrates Professor Dr. A. Hilger führte ich nun mehrere Versuche mit Uranylacetat aus.

10 ccm obigen Tokayers dampfte ich auf dem Wasserbade in einem tiefen Porzellantiegel fast bis zum Trocknen ein. Hierauf setzte ich zuerst 5 ccm konzentrierte und dann 5 ccm rauchende Salpetersäure hinzu. Es erfolgte eine sehr heftige Einwirkung, nach deren Aufhören ich den Rückstand veraschte. Die Asche nahm ich mit verdünnter Salpetersäure auf, filtrierte und brachte mit Wasser auf 100 ccm.

Davon neutralisierte ich je 25 ccm mit Natronlauge, machte dann essigsauer und titrierte mit Uranylacetat:

gef. 1. 0,240 P_2O_5 pro 100 ccm
2. 0,220 ,, ,, 100 ,,

10 ccm desselben Tokayers ebenso mit Salpetersäure behandelt, dann aber nach der Reichsvorschrift weiter verfahren:

gef. 0,0656 P_2O_5 pro 100 ccm.

25 ccm Tokayer verdünnte ich nach dem Entgeisten mit Wasser, fällte mit Ammoniak die Phosphate der alkalischen Erden und ließ über Nacht stehen. Darauf filtrierte ich und titrierte das Filtrat nach schwacher Übersättigung mit Essigsäure und Zusatz von Na-acetat mit Uranylacetat.

Den Niederschlag löste ich in Essigsäure und titrierte ebenfalls mit Uranylacetat:

gef. im Niederschlag	0,020	P_2O_5	pro	100 ccm
„ „ Filtrat	0,046	„	„	100 „
Sa.	0,066	P_2O_5	pro	100 ccm.

In einem Moselwein, den ich ebenso behandelte, erhielt ich folgendes Resultat:

	1.	2.			
gef. im Niederschlag	0,0276	0,0331	P_2O_5	pro	100 ccm
„ „ Filtrat	0,0074	0,0064	„	„	100 „
Sa.	0,0350	0,0395	P_2O_5	pro	100 ccm.

gef. nach der Reichsvorschrift:

1. 0,0272 P_2O_5 pro 100 ccm
2. 0,0260 „ „ 100 „

Ich stellte nun eine künstliche Weinasche dar, bestehend aus:

5,0 K_2HPO_4 0,5 Na_2HPO_4 0,2 NaCl, 0,5 $Ca_3(PO_4)_2$ und 0,1 $Mg(NH_4)PO_4$.

Davon löste ich 5,0 mit etwas Salpetersäure in 1 Liter Wasser und bestimmte die Phosphorsäure nach der Molybdatmethode:

gef. 0,0574 P_2O_5 in 25 ccm.

25 ccm obiger Aschenlösung mit Natriumacetat versetzt, bis essigsauer und dann mit Uranylacetat titriert:

gef. 1. 0,0580 P_2O_5 in 25 ccm
2. 0,0580 „ „ 25 „

25 ccm dieser Aschenlösung versetzte ich mit Ammoniak im Überschuß, ließ über Nacht stehen, filtrierte und titrierte

das Filtrat nach dem Versetzen mit Essigsäure sowie den Niederschlag, den ich in Essigsäure löste:

	1.	2.
gef. im Filtrat	0,0533	0,0533 P_2O_5
„ „ Niederschlag	0,0021	0,0021 „
Sa.	0,0554	0,0554 P_2O_5.

Zu je 25 ccm obiger künstlicher Weinaschenlösung setzte ich verschiedene organische Substanzen, die teils im Wein natürlich vorkommen, teils auch durch die Oxydation bei der Behandlung mit Salpetersäure erst gebildet werden. Ich wollte beobachten, welchen Einfluß diese organischen Substanzen auf Uranylacetat ausüben.

Ich setzte also zu je 25 ccm:

1. 3,0 Zucker,
2. 0,05 Weinsäure,
3. 0,05 Äpfelsäure,
4. 0,05 Weinstein,
5. 0,1 Oxalsäure,
6. 0,05 Milchsäure,
7. 0,05 Bernsteinsäure,
8. 0,05 Tannin,
9. 2 Tropfen Glycerin.

Nach Versetzen dieser Lösungen mit Natriumacetat im Überschuß titrierte ich mit Uranylacetat und bekam folgende Resultate:

	a.	b.
1.	0,0580	0,0580 P_2O_5
2.	0,0602	0,0602 „
3.	0,0655	0,0655 „
4.	0,0623	0,0623 „
5.	0,0591	0,0586 „
6.	0,0586	0,0575 „
7.	0,0580	0,0580 „
8.	0,0580	0,0580 „
9.	0,0580	0,0580 „

Zur weiteren Orientierung stellte ich mir abermals einige Lösungen organischer Substanzen dar, um zu sehen, wie viel Kubikzentimeter Uranylacetat von diesen verbraucht werden bis zum Eintritt der Reaktion mit Ferrocyankalium. 1 ccm Uranylacetat = 0,00533 $P_2 O_5$.

Inhalt der Lösungen	Verbrauch an Uranylacetat in Kubikzentimeter a.	b.
1. 0,2 Weinstein	1,1 ccm	1,1 ccm
2. 0,1 Äpfelsäure	2,2 „	2,1 „
3. 0,2 Weinsäure	0,3 „	0,3 „
4. 0,1 Bernsteinsäure	0,1 „	0,2 „
5. 0,1 Milchsäure	0,1 „	0,05 „

25 ccm obiger künstlicher Weinaschenlösung versetzte ich mit einer Lösung von 0,05 Weinstein, 0,05 Milchsäure, 0,05 Bernsteinsäure, 0,05 Tannin und 2 Tropfen Glycerin und fällte die Phosphorsäure mit neutralem Bleiacetat und Ammoniak. Nach ungefähr 12stündigem Stehen filtrierte ich den Niederschlag ab und wusch ihn gut aus. Diesen verteilte ich dann in einem Becherglase mit Wasser, kochte ihn längere Zeit mit Natriumcarbonat, ließ ihn über Nacht stehen und filtrierte ihn dann. Das Filtrat machte ich essigsauer und titrierte mit Uranylacetat:

gef. 1. 0,0181 $P_2 O_5$ in 25 ccm
2. 0,0117 „ „ 25 „

Bei einem zweiten Versuche zerlegte ich den Bleiphosphatniederschlag mit Schwefelsäure. Das Filtrat versetzte ich mit etwas Natronlauge im Überschuß, machte dann essigsauer und titrierte ebenfalls mit Uranylacetat:

gef. 1. 0,0564 $P_2 O_5$ in 25 ccm
2. 0,0548 „ „ 25 „

Da unter anderem die Weinsäure und der Weinstein einen großen Einfluß auf Uranylacetat ausüben, so entfernte ich nun zuerst die Gesamtweinsäure in 50 ccm Tokayer nach der Reichsvorschrift. Das Filtrat titrierte ich nach Zusatz von Natriumacetat mit Uranylacetat:

	1.	2.
gef.	0,0468	0,0532 P_2O_5 in 100 ccm,
Reichsvorschrift	0,0653	„ „ 100 „

Den Weinsteinniederschlag löste ich in heißem Wasser und prüfte mit Molybdat auf Phosphorsäure, welche sich auch durch den charakteristisch gelben Niederschlag zu erkennen gab.

In einem Moselwein versuchte ich nach Entgeistung und Zusatz von Natriumacetat eine direkte Titration mit Uranylacetat gef. in 100 ccm durch Titration:

1. 0,0192   2. 0,0160 P_2O_5,

nach der Reichsvorschrift 1. 0,0272   2. 0,0260 P_2O_5.

Da die freien Säuren des Weines einen Einfluß auf Uranylacetat haben können, so neutralisierte ich den Wein zuerst mit Normalkalilauge, wozu ich 6,7 ccm verbrauchte. Die Titration war nun unmöglich, da die Flüssigkeit violettschwarz gefärbt war und die braune Färbung der Endreaktion beim Berühren mit Ferrocyankaliumlösung nicht mehr zu erkennen war. Ebenso verhielt es sich bei einem griechischen Süßwein, Mavrodaphne, der sich wegen seiner dunklen Farbe zur direkten Titration nicht verwenden ließ.

25 ccm Mavrodaphne entfärbte ich durch Behandeln mit gekörnter Knochenkohle nach dem Entgeisten und titrierte das Filtrat mit Uranylacetat:

gef. 0,0341 P_2O_5 in 100 ccm

nach der Reichsvorschrift 1. 0,0446   2. 0,0454 P_2O_5 pro 100 ccm.

Nach dem Entfärben durch Behandeln mit Blutkohle fand ich ebenfalls 2 mal je 0,0341 P_2O_5 in 100 ccm Wein.

Die Kohle eignet sich daher absolut nicht zum Entfärben, da sie einen Teil der phosphorsauren Salze absorbiert. Aus allen diesen Versuchen ist ersichtlich, daß eine direkte Titration mit Uranylacetat in Weinen nicht auszuführen ist. Die in den Weinen vorkommenden Farbstoffe sind teilweise hinderlich, teilweise gehen die in den Weinen vorkommenden organischen Säuren und Verbindungen, so Weinsäure, Äpfel-

säure und Weinstein mit Uranylacetat Umsetzungen ein, die zu ungenauen Resultaten führen.

Ich führte nun mehrere Versuche durch Fällen mit Magnesiamischung (68,0 Chlormagnesium, 165,0 Chlorammonium, Ammoniak 260 ccm spezifisches Gewicht 0,96 in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt) aus.

In 25 ccm obiger künstlicher Weinaschenlösung die Phosphorsäure nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumchlorid direkt mit Magnesiamischung gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen:

gef. 0,0566 P_2O_5,

nach der Molybdatmethode 0,0574 P_2O_5.

Zu je 25 ccm dieser Weinaschenlösung wurden folgende Substanzen gesetzt und dann wieder mit Magnesiamischung die Phosphorsäure gefällt.

	Zusatz von:	gef. P_2O_5
1.	2,0 Zucker	0,0580
2.	3,0 „	0,0577
3.	0,05 Äpfelsäure	0,0579
4.	0,05 Milchsäure	0,0579
5.	0,05 Bernsteinsäure	0,0581
6.	2 Tropfen Glycerin	0,0580
7.	0,05 Tannin	0,0601
8.	0,05 Weinsäure und 0,05 Weinstein	0,0587

9. eine Mischung von 3,0 Zucker, 0,05 Tannin, 0,05 Milchsäure, 2 Tropfen Glycerin, 0,05 Äpfelsäure, 0,05 Bernsteinsäure, 0,05 Weinsäure und 0,05 Weinstein:

	1.	2.	3.
gef.	0,0543	0,0589	0,0616 P_2O_5.

250 ccm Moselwein versetzte ich nach dem Entgeisten mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiamischung. Nach 24stündigem Stehen erhielt ich im Filtrat mit Ammonmolybdat die Reaktion auf Phosphorsäure. 200 ccm Moselwein wurden auf dem Wasserbade bis auf den 10. Teil un-

gefähr eingedampft und dann mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiamischung versetzt. Nach 24 stündigem Stehen wurde das Filtrat nach der Reichsvorschrift mit Soda und Salpeter eingedampft und verascht. Die Asche gab ebenfalls nach dem Aufnehmen in Salpetersäure die Reaktion auf Phosphorsäure.

Auch bei einem Versuche, die Phosphorsäure mittelst frisch bereiteter Kalkmilch als Calciumphosphat quantitativ abzuscheiden, erhielt ich im Filtrat die Reaktion mit Ammonmolybdat auf Phosphorsäure. Ich dampfte ebenfalls 200 ccm Moselwein auf den 10. Teil ungefähr ein, versetzte mit Kalkmilch und ließ ca. 24 Stunden stehen. Im Filtrate konnte ich also noch Phosphorsäure nachweisen.

In 100 ccm Moselwein wurde die Weinsäure nach der Reichsvorschrift entfernt, das Filtrat nach Entfernung des Alkohols mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiamischung versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren, Trocknen und Glühen als $Mg_2 P_2 O_7$ gewogen:

	1.	2.
gef. von 100 ccm	0,0263	0,0265 $P_2 O_5$,
Reichsvorschrift	0,0272	0,0260 ,,

Das erhaltene Magnesiumpyrophosphat, in Salpetersäure gelöst, gab mit Ferrocyankalium eine starke Eisenreaktion. Das Filtrat von Ammonium-Magnesiumphosphat wurde eingedampft und weiter mit Molybdat nach der Reichsvorschrift behandelt.

Zweimal noch gefunden je 0,0033 $P_2 O_5$. Der Weinsteinniederschlag gab keine Phosphorsäurereaktion mehr. In noch einigen Süßweinen führte ich die direkte Fällung mit Magnesiamischung aus und erhielt folgende Resultate:

In 100 ccm

Name des Weines	Direkte Fällung	Reichsvorschrift
Mavrodaphne	1. 0,0440 $P_2 O_5$	1. 0,0446 $P_2 O_5$
Nr. I.	2. 0,0426 ,,	2. 0,0454 ,,
	3. 0,0430 ,,	
	4. 0,0426 ,,	

Name des Weines		Direkte Fällung	Reichsvorschrift
Achaier 1895	1.	0,0180 P_2O_5	0,0224 P_2O_5
	2.	0,0190 „	0,0218 „
Mavrodaphne	1.	0,0512 „	0,0528 „
1897 Nr. II.	2.	0,0514 „	0,0528 „

Die Filtrate von Nr. 3 und 4 des Mavrodaphne Nr. I wurden eingedampft, verascht und nach der Reichsvorschrift die noch vorhandene Phosphorsäure bestimmt:

gef. noch je 0,0044 P_2O_5 pro 100 ccm Wein.

Um zu konstatieren, ob bei der direkten Fällung mit Magnesiamischung die mitgefällten geringen Mengen von Kalk und Eisen die Differenz ergeben, behandelte ich die eben besprochenen drei Weine nochmals direkt mit Magnesiamischung. Der Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat wurde nach dem Trocknen mit der 15 fachen Menge Kalium-Natriumcarbonat im Platintiegel geschmolzen und die Schmelze mit Wasser gekocht. Nach dem Filtrieren wurde ein Teil mit Salpetersäure im Überschuß versetzt und nach der Molybdatmethode behandelt. Ein anderer Teil wurde mit Salzsäure angesäuert, dann mit Ammoniak im Überschuß und mit Magnesiamischung versetzt. Die Resultate fielen teilweise noch schlechter aus:

	gef. in 100 ccm nach der Molybdatmethode	Direkte Fällung mit Magnesia
Achaier 1895	0,0186 P_2O_5	0,0192 P_2O_5
Mavrodaphne Nr. I	0,0408 „	0,0422 „
Mavrodaphne Nr. II 1897	0,0486 „	0,0502 „

50 ccm Mavrodaphne Nr. I wurden nach dem Entgeisten mit Essigsäure etwas angesäuert und der Kalk heiß mit Ammonoxalat gefällt. Das Filtrat wurde nach Versetzen mit Ammoniak wieder direkt mit Magnesia gefällt:

gef. 1. 0,0418 P_2O_5 pro 100 ccm
2. 0,0422 „ „ „

In der essigsauren Lösung der nach Reichsvorschrift mit Soda und Salpeter erhaltenen Asche von 50 ccm Mavrodaphne Nr. I wurde der Kalk ebenfalls zuvor mit Ammon-

oxalat entfernt. Vor dem Zusatze von Ammonoxalat entstand zuerst beim Erhitzen ein gelblich weißer Niederschlag, der sich nach dem Abfiltrieren als Ferriphosphat erwies. Nach Entfernung des oxalsauren Kalkes wurde weiter mit Magnesia gefällt. Das Resultat mußte selbstverständlich infolge des Verlustes durch Ausscheiden des Ferriphosphats geringer ausfallen:

		Reichsvorschrift
gef. pro 100 ccm	1. 0,0422 P_2O_5	0,0446 P_2O_5
„ 100 „	2. 0,0410 „	0,0454 „

50 ccm Mavrodaphne I wurden nach dem Entgeisten mit Ammoniak etwas alkalisch gemacht, hierauf mit Salzsäure im geringen Überschuß und soviel Natriumacetat versetzt, bis die Flüssigkeit essigsauer war. Dann wurde zum Kochen erhitzt, das abgeschiedene Ferriphosphat nach dem Abfiltrieren und Trocknen in einem Platintiegel geglüht und direkt als solches gewogen. Im Filtrate wurden die Phosphate der alkalischen Erden mit Ammoniak gefällt. Nach dem Abfiltrieren der alkalischen Erdphosphate wurde die an Alkalien gebundene Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. Der Niederschlag von Calcium- und Magnesiumphosphat wurde in Essigsäure gelöst und mit Ammonoxalat der Kalk entfernt. Im Filtrate wurde die Phosphorsäure ebenfalls mit Magnesiamischung gefällt:

gef. pro 100 ccm	1.	2.
geb. an Eisen	0,0014 P_2O_5	0,0012 P_2O_5
„ „ Alkalien	0,0168 „	0,0156 „
„ „ alkalische Erden	0,0224 „	0,0232 „
Sa.	0,0406 P_2O_5	0,0400 P_2O_5,

nach der Reichsvorschrift 0,0450 P_2O_5 im Mittel.

Zum Zerstören der Farbstoffe und organischen Substanzen im Weine versuchte ich es nun mit reinem 30% Wasserstoffsuperoxyd von M e r c k.

50 ccm Mavrodaphne Nr. I wurden nach dem Entgeisten mit 5—10 ccm Wasserstoffsuperoxyd so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit schwach gelb

gefärbt war. Die Reaktion verlief ziemlich lebhaft, besonders wenn der Wein mehr eingedampft war, und dauerte 2—3 Stunden. Nachdem verdünnte ich mit Wasser und fällte direkt mit Magnesiamischung nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumchlorid:

gef. in 100 ccm 1. 0,0402 P_2O_5
2. 0,0418 „

Bei noch 2 Versuchen mit demselben Wein, bei denen ebenso verfahren wurde, wie eben angegeben, wurden noch vor der Fällung mit Magnesiamischung 15 ccm Märcker'sche Ammoncitratlösung zugesetzt:

gef. in 100 ccm 1. 0,0394 P_2O_5
2. 0,0402 „

Da nach der Behandlung des Weines mit Wasserstoffsuperoxyd sehr stechend riechende Säuren sich bemerkbar machten, wurde versucht, dieselben durch halbstündiges Durchleiten von Wasserdampf zu vertreiben. Nach dem Verdünnen und Filtrieren der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit wurde die Phosphorsäure wieder mit Magnesiamischung gefällt:

gef. in 100 ccm 0,0426 P_2O_5.

Eine Titration mit Uranylacetat nach Behandlung des Weines mit Wasserstoffsuperoxyd war absolut unmöglich, da die braune Färbung mit Ferrocyankalium trotz bedeutenden Überschusses von Uranylacetat nicht eintrat.

Ein qualitativer Versuch auf Phosphorsäure im Filtrate nach der Magnesiafällung wurde noch ausgeführt, indem je 100 ccm Mavrodaphne 1897 und Achaier mit 20 ccm Magnesiamischung versetzt wurden. Nach 24stündigem Stehen wurde das Filtrat essigsauer gemacht und mit einigen ccm Uranylacetat längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildete sich ein geringer Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren mit Natrium-Kaliumcarbonat geschmolzen wurde. Die Schmelze wurde mit Wasser gekocht, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit Ammoniummolybdat versetzt. In beiden Fällen war eine tiefgelbe Färbung der Lösung beim Erwärmen zu bemerken.

Die Phosphorsäure ist hiernach bei der direkten Fällung mit Magnesiamischung nicht quantitativ herauszubringen. Und zwar scheinen die organischen Substanzen die Fällung zu beeinträchtigen und teilweise zu verhindern.

Die folgenden Arbeiten führte ich auf Veranlassung des Herrn Professor Medicus und unter dessen Aufsicht aus.

Nach Angabe der Würzburger Untersuchungsanstalt wurden die Weine ohne Soda und Salpeter verkohlt und direkt verascht. Die Asche wurde drei- bis viermal mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, um die gebildeten Meta- und Pyrophosphate wieder in Orthophosphate überzuführen. Darauf wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert und weiter mit Molybdat und Magnesia nach der Reichsvorschrift behandelt:

gef. pro 100 ccm in folgenden Weinen nach der Reichsmethode			Direkte Veraschung ohne Soda und Salpeter
Achaier	1.	0,0364 P_2O_5	0,0360 P_2O_5
	2.	0,0356 „	0,0344 „
Moscato	1.	0,0306 „	0,0312 „
	2.	0,0316 „	0,0320 „
Samos	1.	0,0280 „	0,0272 „
	2.	0,0284 „	0,0292 „

25 ccm Achaier wurden nach der Reichsvorschrift mit Soda und Salpeter eingedampft und verkohlt. Die Kohle wurde aber nicht mit Salpetersäure und Wasser ausgezogen, sondern direkt verascht und wie oben weiter behandelt:

gef. 1. 0,0376 P_2O_5. 2. 0,0352 P_2O_5.

Mit 25 ccm Moscato wurde ebenso bis zur Asche verfahren. Das salpetersaure Filtrat der Asche wurde mit Ammonmolybdat drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, noch drei Stunden an einem mäßig warmen Orte stehen gelassen und dann nach dem Filtrieren mit Magnesiamischung weiter versetzt:

gef. 1. 0,0311 P_2O_5. 2. 0,0306 P_2O_5.

25 ccm dunkles Bier wurden mit Barytwasser alkalisch

gemacht, eingedampft, verascht und nach dem Molybdat- und Magnesiaverfahren die Phosphorsäure bestimmt:

gef. pro 100 ccm 1. 0,0746, 2. 0,0732 P_2O_5.

Nach dem oben angegebenen Verfahren direkt ohne jeden Zusatz eingedampft und verascht:

gef. pro 100 ccm 1. 0,0726, 2. 0,0732 P_2O_5.

Bei den Versuchen, die Phosphorsäure durch Eisenchlorid abzuscheiden, erhielt ich sehr schlechte Resultate. 25 ccm Wein wurden nach dem Entgeisten mit Wasser verdünnt, soviel Natriumacetat zugesetzt, bis die Flüssigkeit essigsauer war und dann mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt. Die Flüssigkeit wurde zum Kochen erhitzt, der Niederschlag nach dem Absitzen abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit Molybdat versetzt und dann weiter mit Magnesiamischung behandelt:

	gef. pro 100 ccm		Reichsvorschrift
Moscato	1.	0,0204 P_2O_5	0,0306 P_2O_5
	2.	0,0204 ,,	0,0316 ,,
Achaier	1.	0,0178 ,,	0,0364 ,,
	2.	0,0152 ,,	0,0356 ,,
Samos	1.	0,0082 ,,	0,0280 ,,
	2.	0,0165 ,,	0,0284 ,,
Bier	1.	0,0455 ,,	Barytmethode
	2.	0,0420 ,,	0,0739 P_2O_5.

Bei der Fällung der Phosphorsäure im entgeisteten und verdünnten Weine mit Calciumchlorid und Ammoniak in der Kälte als Calciumphosphat, Auflösen des Niederschlages in Salpetersäure und weiterem Behandeln nach der Molybdatmethode wurden folgende Resultate erzielt:

pro 100 ccm	1.	2.
Achaier	0,0318 P_2O_5	0,0318 P_2O_5
Moscato	0,0298 ,,	0,0300 ,,
Samos	0,0298 ,,	0,0292 ,,

25 ccm Wein wurden auf dem Wasserbade in einem Becherglase bis zur Sirupdicke eingedampft, dann nach und nach 15—20 ccm konzentrierte Salpetersäure zugegeben und

mit einem Uhrglase bedeckt, bis die stürmische Reaktion nachgelassen hatte. Nach Wegnahme des Uhrglases ließ man das Becherglas noch so lange auf dem Wasserbade, setzte nötigenfalls noch 5 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzu, bis der Rückstand rein weiß war, somit die Oxydation des Zuckers und sonstiger organischer Verbindungen vollendet war.

Dann wurde weiter nach Woy[1]) verfahren, indem der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst wurde, 30 ccm Salpetersäure (vom spezifischen Gewicht 1,153) und 45 ccm Ammonnitratlösung (340,0 Ammonnitrat gelöst in Wasser: 1 l) zugesetzt wurden. In der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit fällte ich die Phosphorsäure mit 15 ccm 15 % Ammonmolybdatlösung — Woy verwendet 6 % Ammonmolybdatlösung —, die ebenfalls zum Sieden erhitzt war, indem ich diese bei bedecktem Uhrglase in die Mitte goß. Nun fährt Woy weiter fort: Man schwenkt zirka 1 Minute um, läßt 10—15 Minuten stehen und dekantiert durch einen Goochtiegel ab. Ich filtrierte durch ein quantitatives Filter. Den Niederschlag rührt man mit 50 ccm Waschflüssigkeit — 50,0 Ammonnitrat und 40 ccm Salpetersäure: 1 l Wasser — lauwarm auf und dekantiert nach 5—10 Minuten wieder ab. Der Niederschlag wird in 10 ccm 8 % Ammoniak gelöst, 20 ccm Ammonnitratlösung, 30 ccm Wasser und 1 ccm Ammonmolybdatlösung zugegeben, aufgekocht und wieder mit 20 ccm Salpetersäure, welche man in die Mitte tropfen läßt, gefällt. Man filtriert durch dasselbe Filter, wäscht mit etwas Waschflüssigkeit nach, behandelt den Niederschlag auf dem Filter zuerst mit Alkohol und dann mit Äther. Woy stellt den Goochtiegel mit Niederschlag in einen Nickeltiegel, erhitzt zuerst bei kleiner, dann bei mittelgroßer Flamme, bis die Oberfläche des Niederschlages kristallinisch glänzend, blauschwarz geworden ist. Ich erhitzte den Niederschlag mit Filter in einem Porzellantiegel, verfuhr aber sonst ebenso. Das erhaltene Phosphormolybdänsäure-Anhydrid hat die Formel $24\ MoO_3 . P_2O_5$ mit 3,946 % P_2O_5:

[1]) Siehe Chemikerzeitung 1903, Nr. 24, S. 279.

	gef. pro	100 ccm	Reichsvorschrift
Samos	1.	0,0097 P_2O_5	
	2.	0,0314 „	0,0282 P_2O_5
Moscato	1.	0,0306 „	
	2.	0,0308 „	0,0311 „
Achaier	1.	0,0350 „	
	2.	0,0344 „	0,0360 „

Da ich bei dem einen Versuch mit Samos eine so große Differenz bekam, stellte ich noch zwei qualitative Versuche an. Der Wein wurde ebenso mit Salpetersäure auf dem Wasserbade behandelt, wie oben angegeben. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Versetzen mit Salpetersäure und Ammonmolybdat konnte ich in beiden Versuchen keinen Niederschlag erhalten, trotz drei- bis vierstündigen Erwärmens auf dem Wasserbade und mehrstündigen Stehenlassens an einem warmen Orte. Dasselbe trat auch bei einer Probe mit einem Achaier Malvasier ein, was ich schon bei den Methoden von Lasslo und Wirth beobachtet und am Anfange meiner Arbeit besprochen habe.

Die durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker entstandene Oxalsäure entfernte ich nun in essigsaurer Lösung mit Calciumnitrat. Nach dem Abfiltrieren des reichlich entstandenen Niederschlags von Calciumoxalat erhielt ich auch mit Ammonmolybdat den Phosphorsäureniederschlag.

Die durch die Oxydation von Zucker mit Salpetersäure entstandene Oxalsäure versuchte ich einmal mit konzentrierter Schwefelsäure zu zerlegen. Es zeigte sich aber, daß der Zucker noch nicht vollständig oxydiert war, da bei der Einwirkung von Schwefelsäure die Flüssigkeit durch Abscheidung von Kohle braun bis schwarz gefärbt wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Ammoniak und Versetzen mit Salpetersäure und Ammonmolybdat, wobei die Flüssigkeit wieder hell wurde, entstand bei einem Versuche der charakteristisch gelbe Niederschlag, während er bei einem zweiten Versuche wieder ausblieb. Die Zerstörung der organischen Substanzen im Wein mit Salpetersäure auf

diese Weise ist daher sehr langwierig und unvollständig und infolgedessen zu verwerfen. 25 ccm. Achaier Malvasier wurden ohne Soda und Salpeter verascht, die Asche 3—4 mal mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade abgedampft und dann weiter wie oben nach Woy verfahren:

gef. pro 100 ccm	1.	2.
nach Woy	0,0430 P_2O_5	0,0439 P_2O_5
„ Reichsvorschrift	0,0420 „	0,0428 „

25 ccm Wein wurden nach dem Entgeisten mit 100 ccm Wasser verdünnt, 5 ccm Ammoniak und 10 ccm 10 % Calciumchloridlösung zugesetzt. Nach 12 stündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und dann ebenfalls nach Woy behandelt:

gef. pro 100 ccm		nach Woy	Reichsvorschrift
Achaier	1.	0,0328 P_2O_5	0,0360 P_2O_5
	2.	0,0328 „	
Malvasier	1.	0,0400 „	0,0424 „
	2.	0,0400 „	
Moscato	1.	0,0310 „	0,0311 „
	2.	0,0315 „	

Beim Fällen der Phosphate mit Calciumnitrat oder Baryumnitrat, aber sonstigem weiteren Verfahren wie eben angegeben, erhielt ich folgende Resultate:

gef. pro 100 ccm bei der Fällung mit

		$Ca(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$
Achaier	1.	0,0328 P_2O_5	0,0322 P_2O_5
	2.	0,0334 „	0,0327 „

Die Filtrate von dem Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlage wurden eingedampft, verascht und die salpetersaure Lösung der Asche auf Phosphorsäure geprüft, welche mit Ammonmolybdat nachgewiesen wurde.

Einen nochmaligen Versuch, die Phosphate mit Calciumnitrat quantitativ abzuscheiden, machte ich, indem ich 25 ccm Wein in einem Becherglase mit 10 ccm 10 % Calciumnitratlösung und 5 ccm Ammoniak auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke eindampfte. Dann wurden nach dem Erkalten

100 ccm Alkohol zugesetzt, 12 Stunden stehen gelassen, filtriert, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure wieder nach W o y bestimmt:

gef. pro 100 ccm nach Woy			Reichsvorschrift
Achaier	1.	0,0326 P_2O_5	0,0369 P_2O_5
	2.	0,0324 „	0,0362 „
Malvasier	1.	0,0399 „	0,0438 „
	2.	0,0397 „	0,0438 „

Eine direkte Fällung der Phosphate im Wein mit Calciumchlorid, Calciumnitrat oder Baryumnitrat ist daher ebenso unbrauchbar, wie mit frischer Kalkmilch, da die Phosphorsäure nicht quantitativ herausfällt.

Ebensowenig ließ sich mit Bleiacetat und Ammoniak ein befriedigendes Resultat erzielen.

Zur Kontrolle, ob die Wägungen der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure-Anhydrid mit denen von pyrophosphorsaurer Magnesia übereinstimmen, fällte ich 50 ccm Natriumphosphatlösung (2,5 g Na_2HPO_4 : 500 ccm Wasser) mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und 10 ccm Magnesiamischung. Ebenfalls 50 ccm derselben Natriumphosphatlösung fällte ich nach W o y mit Ammoniummolybdat:

	gef. mit Magnesiamischung	mit Ammonmolybdat:
1.	0,0494 P_2O_5	0,0577 P_2O_5
2.	0,0491 „	0,0546 „

Erhitzt man das Phosphormolybdänsäure-Anhydrid zu stark, so treten leicht Verluste ein, erhitzt man zu wenig, so findet man zu viel. Es dürfte daher die Bestimmung der Phosphorsäure in Süßweinen als pyrophosphorsaure Magnesia der als Phosphormolybdänsäure-Anhydrid vorzuziehen sein.

Nach R i e g l e r[1]) werden 40—50 ccm, welche höchstens 0,05 g P_2O_5 enthalten, in einem 200 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben mit 5 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 versetzt, zum Sieden erhitzt und sofort 50 ccm Molybdatlösung (50,0 Ammonmolybdat, 200 ccm 10% Ammoniak, 750 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2)

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 1902, S. 675.

hinzugefügt. Man läßt 2 Minuten stehen, verschließt mit einem Gummistopfen, schüttelt 2 Minuten kräftig und läßt unter öfterem Schütteln noch 2 Stunden stehen. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag mit 50 ccm 20 % Ammonitratlösung gewaschen, in zirka 5 ccm 10 % Ammoniak gelöst, in einen 100 ccm Erlenmeyer filtriert und mit etwas Wasser nachgewaschen, daß das Filtrat zirka 60—70 ccm beträgt. In diese Lösung gießt man 20—50 ccm 10 % Baryumchloridlösung und läßt längere Zeit stehen. Der Niederschlag wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Der Barytniederschlag hat die Formel:

$Ba_{27} (MoO_4)_{24} P_2 O_8 + 24 H_2 O$ und enthält 1,75 % $P_2 O_5$.

25 ccm 1901 er Moscato wurden ohne Soda und Salpeter verascht, mit verdünnter Salpetersäure drei- bis viermal auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert und dann nach Riegler weiter verfahren:

gef. pro 100 ccm	1. 0,0322 $P_2 O_5$,	2. 0,0328 $P_2 O_5$
nach der Reichsvorschrift	0,0306 ,,	0,0316 ,,

Da diese Methode nicht genauer und einfacher ist, ziehe ich das Fällen der Phosphorsäure mit Magnesia und Wägen derselben als pyrophosphorsaure Magnesia ersterer vor.

Bei der Fällung der Phosphorsäure mit Calciumnitrat machte ich die Beobachtung, daß beim Eindampfen der Filtrate und nachherigem Verkohlen die Kohle plötzlich zu brennen anfing und sehr rasch veraschte. Calciumnitrat zersetzt sich bekanntlich in der Hitze in Untersalpetersäure und Sauerstoff, welche beide sehr stark oxydierend wirken.

Bei einigen Versuchen, die ich nun mit einer zirka 20 % Calciumnitratlösung anstellte, verfuhr ich auf folgende Weise:

25 ccm Wein wurden mit einigen Kubikzentimetern Calciumnitratlösung zur Sirupdicke eingedampft, über der freien Flamme verkohlt und verascht.

Nach Aufnahme der Asche in Salpetersäure und Wasser wurde einmal die Phosphorsäure nach Woy als

$P_2O_5 . 24 MoO_3$, das andermal nach der Reichsvorschrift als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Gef. in 100 ccm Achaier:

nach der Reichsvorschrift	1. 0,0369,	2.	0,0362	P_2O_5
nach Woy als $P_2O_5 . 24 MoO_3$		1.	0,0378	„
als $Mg_2P_2O_7$			0,0349	„

Gef. in 100 ccm Malvasier:

nach der Reichsvorschrift	1. 0,0438,	2.	0,0433	P_2O_5
nach Woy als $P_2O_5 . 24 MoO_3$		1.	0,0464	„
als $Mg_2P_2O_7$	1. 0,0416,	2.	0,0420	„

Mit dem Zusatze von Calciumnitrat muß man sehr vorsichtig sein, da bei Anwendung von zuviel Calciumnitrat die Veraschung zu heftig vor sich geht und dann leicht Verluste entstehen können. Durch verschiedene Versuche bin ich zu dem Resultat gelangt, daß man am besten auf folgende Weise verfährt:

50 ccm Wein werden in einer Platinschale mit 5—6 ccm 10 % Calciumnitratlösung auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke eingedampft. Dann erhitzt man die Schale über freier Flamme vorsichtig bis Verkohlung eingetreten ist, worauf man mit größerer Flamme erhitzt, bis eine weiße, voluminöse Asche zurückbleibt. Die Arbeit des Verkohlens und Veraschens ist in 30—75 Minuten längstens, je nach dem Zuckergehalte der Weine, vollendet. Die Asche wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, filtriert und mit Wasser gut nachgewaschen. In die zum Sieden erhitzte Lösung wird ein Gemisch von 25 ccm Molybdatlösung und 25 ccm Salpetersäure, wie sie die Reichsmethode vorschreibt, gegossen und zwei Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird dann weiter nach der Reichsmethode behandelt und mit Magnesiamischung gefällt.

Das Veraschen geht sehr rasch von statten, außerdem fällt die lästige Arbeit des Ausziehens der Kohle mit Salpetersäure und Wasser, Filtrieren des Auszuges, Trocknen der rückständigen Kohle und des Filters und dann langsames Verbrennen der Kohle, welche Arbeiten nach der Reichs-

methode nötig sind, vollständig weg. Die Asche bleibt durch das gebildete Calciumoxyd sehr voluminös, schmilzt nicht, infolgedessen keine Reduktion der Phosphorsäure respektive kein Verwandeln der Orthophosphorsäure in Meta- und Pyrophosphorsäure stattfinden kann. Die erhaltenen Resultate meiner Untersuchungen stimmten vollständig mit denen nach der Reichsmethode überein, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist:

gef. pro 100 ccm		nach der Reichsvorschrift	nach meiner Methode durch Veraschen mit Calciumnitrat
Roter Malaga	1.	0,0292 P_2O_5	0,0272 P_2O_5
	2.	0,0284 „	0,0288 „
Weißer Malaga	1.	0,0460 „	0,0464 „
	2.	0,0458 „	0,0454 „
Vino San Salvator	1.	0,0165 „	0,0163 „
	2.	0,0165 „	0,0165 „
Roter Tarragona	1.	0,0232 „	0,0232 „
	2.	0,0234 „	0,0234 „
Ruster Ausbruch	1.	0,0632 „	0,0636 „
	2.	0,0636 „	0,0634 „
Samos	1.	0,0236 „	0,0234 „
	2.	0,0232 „	0,0236 „

Werden sämtliche Resultate vorliegender Arbeit zusammengefaßt, so kommt man zu dem Schlusse, daß ein Veraschen der in den Weinen vorkommenden organischen Substanzen nicht zu umgehen ist.

Jedoch ist ein Zusatz von Soda und Salpeter, wie die Reichsvorschrift angibt, nicht nötig, worauf auch Röttger in seinem Lehrbuche der Nahrungsmittelchemie 1903, S. 497 hinweist.

Meine Art der Veraschung, Zusatz von Calciumnitrat, hat jedoch den Vorzug, wie ich schon oben beschrieben habe, daß sie sehr rasch und sicher zum Ziele führt.

Lebenslauf.

Ich, Hans Beer, wurde am 6. März 1865 zu Nürnberg als der Sohn des verstorbenen Lederfabrikanten Gg. Heinr. Beer und dessen noch lebenden Ehefrau, geb. Hertlein, geboren, protestantisch. Nach dem Besuche der damaligen Lateinschule und des Realgymnasiums zu Nürnberg widmete ich mich der Pharmazie. Im Wintersemester 1886/87 bezog ich die Universität Würzburg und bestand im Mai 1889 das pharmazeutische Staatsexamen. Zur weiteren Ausbildung ging ich im Wintersemester 1900/01 auf die Universität München, bestand am 7. Mai und 31. Oktober 1902 das anorganische und organische Verbandsexamen, Ende Juli 1902 die staatliche Prüfung als Nahrungsmittelchemiker und am 21. Dezember 1903 in Würzburg das Examen rigorosum.

Während meiner Universitätsstudien hörte ich bei folgenden Herren Professoren:

München: *Baeyer*
Emmerich
Giesenhagen
Hilger.

Würzburg: *Fischer*
Knorr
Kohlrausch
Kraus
Medicus
v. Sachs
Wien.